

札幌市における大気中の酸性ガスの挙動について

恵花 孝昭 立野 英嗣 五十嵐 正次
中村 孝臣 藤田 晃三

要 旨

全国環境研協議会北海道・東北支部酸性雨部会では、乾性沈着量の調査の一環として二酸化硫黄(以下SO₂とする)等の酸性ガス4物質とアンモニア(以下NH₃とする)の大気中の濃度を把握するため、パッシブサンプラー法で平成14年10月から濃度調査を実施しており、当所も2地点で調査に参加している。今回、平成14年10月から平成16年9月までの月別データをもとに季節別や地点別での各成分濃度の動向を検討したので報告する。

平成15年度の年平均濃度は、SO₂は札幌市衛生研究所(以下衛研とする)で2.4ppbv、芸術の森美術館(以下芸術の森とする)で1.3ppbvであり、一酸化窒素(以下NOとする)は衛研で11.8ppbv、芸術の森で1.4ppbvであった。SO₂、NOの濃度と気温との間には負の相関があり、冬季に顕著に増加する季節的変動がみられた。二酸化窒素(以下NO₂とする)の年平均濃度は衛研で16.1ppbv、芸術の森で4.2ppbvであり、NO₂はSO₂とNOとは異なり、気温との間に相関はみられず季節による濃度変動は少なかった。また、窒素酸化物(以下NO_xとする)は衛研で28.0ppbv、芸術の森で5.7ppbvであり、NO/NO_x比は衛研では冬季に0.6を超える年もあり、2地点とも冬季が高かった。オゾン(以下O₃とする)の年平均濃度も25.9ppbvと26.7ppbvで同様の濃度を示し、10月から4月までは芸術の森の濃度が高く、5月から9月までは衛研が高い傾向がみられた。O₃を除いたガス濃度は芸術の森より衛研が高い値を示したが、衛研が都心にあるため交通量や暖房等の排ガス量の影響と考えられる。

1. 緒言

工場、自動車等の排煙・排気ガスに含まれる硫酸酸化物や窒素酸化物等の酸性成分は、雲粒中で酸化され硫酸等の酸を生成し雲粒の酸性化が生じ、大気中でも酸化され硫酸ミストや硝酸ガスを生成する。酸性化した雲から生じた雨や雪、および、落下途中で大気中の硫酸ミスト等を吸着した雨や雪によって酸性成分が地表面に沈着した場合を湿性沈着、酸性成分がミストやガスの状態で地表面に沈着した場合を乾性沈着と呼び、土壌、湖沼等を酸性化する原因となっている。また、山岳地帯において酸性化した雲粒が直接土壌、樹木等に接

し酸性成分が沈着する場合は雲沈着¹⁾と呼ばれ、その調査研究が日本でも始まっている。湿性沈着と乾性沈着の割合は各々50%程度²⁾といわれているが、乾性沈着調査は、湿性沈着に比べ採取方法や各沈着成分の沈着速度の確定の困難さが障害となり、全国的に十分調査が行われていなかった。

全国環境研協議会では乾性沈着量の把握の一環として乾性沈着成分の空間分布調査を平成11年度からフィルターパック法を用いて全国的に実施しており、特に、平成15年度からの第4次酸性雨全国調査では無電源形式のパッシブサンプラー法でも実施している。これより先に北海道・東北支部酸

性雨部会では、平成14年10月から平成18年3月までの予定でパッシブサンプラーを用いて、二酸化硫黄(以下SO₂とする)、一酸化窒素(以下NOとする)、二酸化窒素(以下NO₂とする)、オゾン(以下O₃とする)の酸性ガス4成分とアンモニア(以下NH₃とする)の計5成分の大気中の濃度調査を始めており、当所も札幌市内の2地点で酸性ガス等の濃度調査を実施して多くのデータを得ている。今回は、平成16年9月までの2年間の月別データをもとに季節別や採取地点別での各大気成分濃度の動向を検討したので報告する。

2. 調査方法

2-1 採取方法とガス成分の捕集剤

図1に示す小川式パッシブサンプラーを用いて、SO₂、O₃、NO、NO₂、NH₃の5物質の採取用フィルターを各成分2試料分をサンプルホルダーに組込み、雨や雪による影響を避けるためステンレス製シェルターにホルダーを入れて、1.5mの高さに設置し、1ヵ月間大気中に曝露した。

採取用フィルターには捕集剤が含浸されており、捕集剤としてSO₂、NO、NO₂にはトリエタノールアミンを用い、NOには酸化剤としてPTIOも加えてある。また、O₃には亜硝酸ナトリウム、NH₃にはクエン酸を捕集剤に用いている。

2-2 調査地点および調査期間

調査地点は、都市部調査地点として札幌市衛生研究所(以下衛研とする)屋上と田園部調査地点として芸術の森美術館(以下、芸術の森とする)庭の2地点とした。衛研は周囲に大きな固定排出源はないが、

国道12号線が近接し、低、中層住宅が混在している。芸術の森は四方林に囲まれ大きな固定排出源はないが、支笏湖へ主要道路と住宅地域に接している。

使用したデータは、平成14年10月から平成16年9月までの2年間とした。

2-3 前処理方法

SO₂、O₃用採取フィルターは純水10mlで抽出し、さらに、SO₂の抽出水に亜硫酸を硫酸に酸化するため、1.75%の過酸化水素水を0.2ml加えて、全量を10.2mlとした。NO、NO₂は純水8mlで抽出して、NH₃は濃度が低いとため純水5mlで抽出した。

2-4 分析項目と分析方法

SO₂は硫酸イオン濃度として、O₃は硝酸イオン濃度としてイオンクロマトグラフィーで測定した。

NO、NO₂は亜硝酸イオン濃度としてナフチルエチレンジアミン法で、アンモニアはアンモニウムイオン濃度としてインドフェノール法で定量した。

2-5 データ処理法

各イオン濃度(ug/ml)と抽出量(ml)等から計算した目的ガス成分重量(ng)、換算係数(ppbv min/ng)、曝露時間(min)から大気濃度(ppbv)を求めた。大気濃度の定量下限値はイオン濃度の定量下限値から計算し、定量下限値以下の場合は、定量限界値の半分の値を用いた。なお、詳細については「短期曝露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO、NO₂、SO₂、O₃およびNH₃濃度の測定方法³⁾」に準拠した。また、NO、NO₂、NH₃の平成15年1月のデータは欠測した。

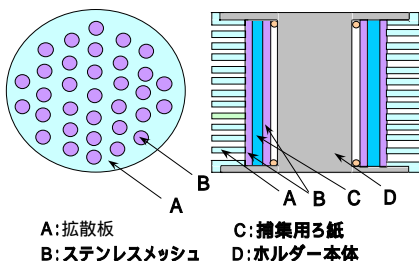


図1 パッシブサンプラーの構造 (小川式)

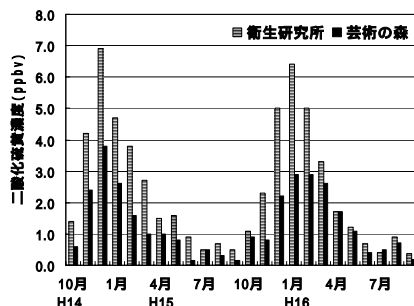


図2 月別二酸化硫黄濃度変化

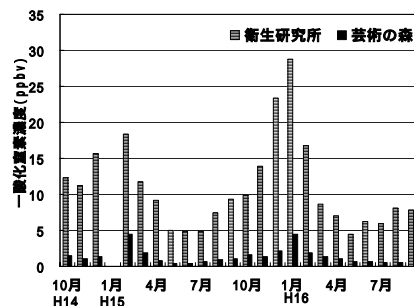


図3 月別一酸化窒素濃度変化

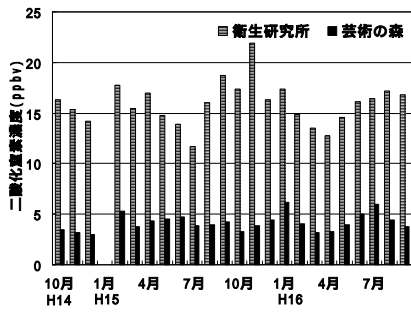


図4 月別二酸化硫黄濃度変化

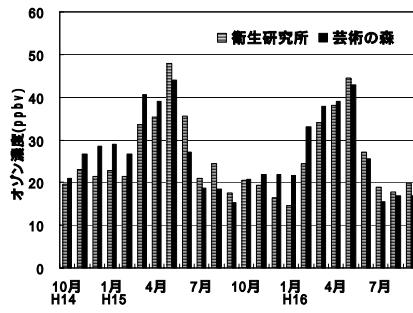


図5 月別オゾン濃度変化

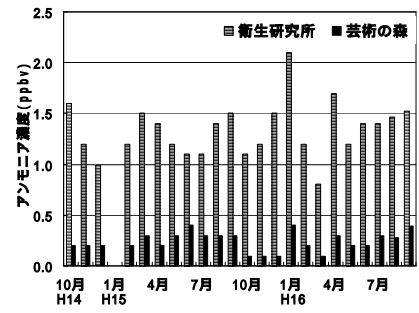


図6 月別アンモニア濃度変化

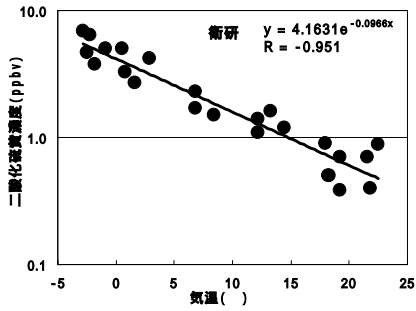


図7 二酸化硫黄濃度と気温の関係(衛研)

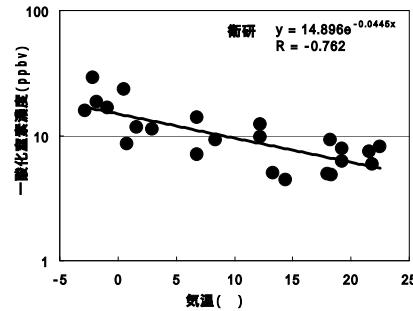


図8 一酸化室素濃度と気温の関係(衛研)

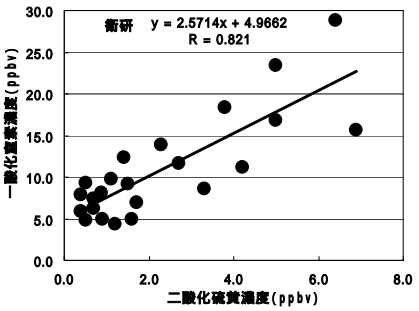


図9 二酸化硫黄濃度と一酸化室素濃度の関係(衛研)

表1 各ガス成分濃度と気温等の相関係数

	SO ₂ /気温	NO/気温	SO ₂ /NO
衛生研究所	-0.951	-0.762	0.821
芸術の森	-0.869	-0.790	0.468
個数	24	23	23

表2 一酸化室素の平衡濃度⁴⁾

	1	2	3	4	5
温度(°K)	293	700	800	1811	2473
温度(°C)	20	427	527	1538	2200
濃度(ppmv)	0.001	0.3	2.0	3700	25000

3. 結果と考察

3-1 月別酸性ガス濃度について

2年間の調査期間におけるSO₂月別平均濃度変化を図2に示す。濃度範囲は衛研で0.4~6.9ppbv、芸術の森で不検出(0.3ppbv未満)~3.8ppbvであった。平成15年度年平均濃度は衛研で2.4ppbv、芸術の森では1.3ppbvであり、衛研の濃度は芸術の森の1.8倍であった。

NO月別平均濃度変化を図3に示す。濃度範囲は衛研で4.4~28.8ppbv、芸術の森で0.4~4.4ppbvであった。平成15年度年平均濃度は衛研で11.8ppbv、芸術の森で1.4ppbvであり、衛研は芸術の森の8.4倍高い濃度であった。図2、図3から明らかなように、これらの酸性ガスはピークが冬季に高く、夏季に低くなる特徴が顕著であった。

NO₂月別平均濃度変化を図4に示す。濃度範囲は

衛研で11.7~21.9ppbv、芸術の森で3.0~6.2ppbvであった。平成15年度年平均濃度は衛研で16.1ppbv、芸術の森で4.2ppbvであり、衛研は芸術の森より3.8倍高い濃度であった。NO₂はSO₂、NOとは異なり、図4から明らかなように季節による特徴的なピーク変動がみられなかった。

O₃月別平均濃度変化を図5に示す。濃度範囲は衛研で14.5~44.6ppbv、芸術の森で15.3~42.6ppbvであった。平成15年度の年平均濃度は衛研で25.9ppbv、芸術の森で26.7ppbvであり、衛研は芸術の森より0.97倍とほぼ同様の濃度を示した。O₃は春季にピークがある季節的特徴がみられた。

今回は酸性ガスではないがNH₃についても調査を行っており、NH₃月別平均濃度変化を図6に示す。濃度範囲は衛研で0.8~2.1ppbv、芸術の森では不検出(0.1ppbv未満)~0.4ppbvであり、ほとんど定量下限値に近い値を示した。平成15年度年平均濃

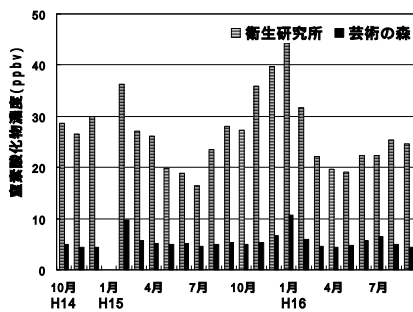


図 10 窒素酸化物濃度の月別変化

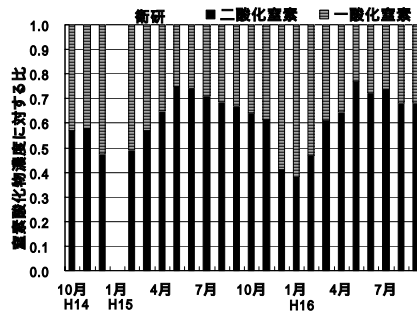


図 11 窒素酸化物濃度に対する比(衛研)

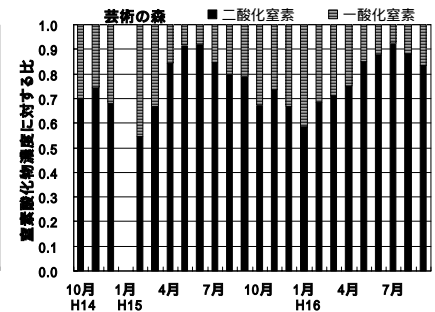


図 12 窒素酸化物濃度に対する比(芸術の森)

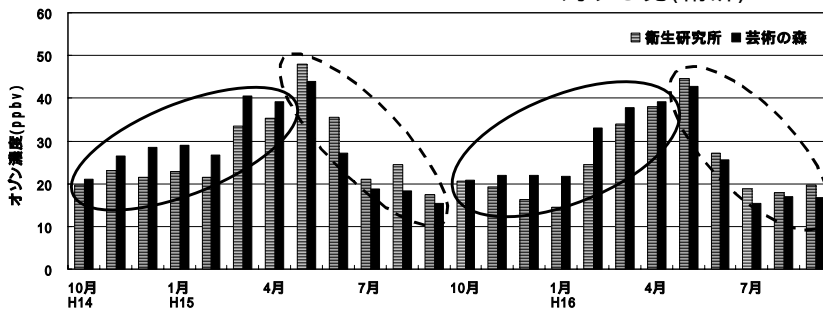


図 13 採取点別のオゾン濃度の傾向

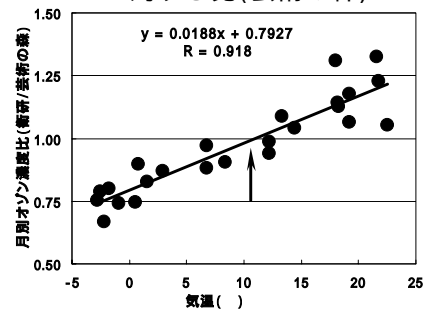


図 14 オゾン月別濃度比と気温の関係

度は衛研で1.3ppbv、芸術の森で0.2ppbvであり、衛研は芸術の森より6.5倍高い濃度であった。NH₃はNO₂と同様に季節による特徴的なピーク変動がみられなかった。

3-2 ガス成分濃度と気温との関係について

SO₂とNOは図2、図3からも明らかなように特徴的なピークがみられるので、ガス成分濃度と気温との関係について調べた。衛研でのSO₂と気温の関係、NOと気温の関係を図7、図8に相関係数等を表1に示す。SO₂、NOは衛研、芸術の森とも高い負の相関があったが、NO₂、O₃、NH₃はともに相関はみられなかった。

SO₂が冬季に増加する要因は、暖房用の灯油、重油由来のSO₂といわれている。自動車用の軽油やガソリン由来のSO₂も考えられるが、軽油等は重油に比較すると硫黄分が少なく大気中のSO₂への寄与が高くないと考えられる。

NOは燃焼によって副次的に発生し、表2に示すようにNOは高温下では安定状態を示し、燃焼温度により濃度が大きく異なり、大気中ではO₃やパーオキサイドと反応してNO₂に酸化⁴⁾される。燃焼によって発生したSO₂との関係を図9、表1に示す。芸術

の森の相関係数はやや低い値であったが、衛研、芸術の森とも危険率5%で正の相関が得られた。NOが冬季に増加する要因は暖房による燃焼由来と考えられるが、より燃焼温度の高い自動車排ガス由来の寄与が大きいと思われる。特に、交通渋滞や逆転層等の気象条件が重なる場合に濃度が高くなるといわれている。

3-3 窒素酸化物について

NO_xはNOとNO₂の総称であり、冬季に顕著な増加を示すNOの影響を受け、衛研、芸術の森とも図10に示すようにNOと同様に冬季にピークがあった。

NO_xに対するNO、NO₂の比について衛研を図11に、芸術の森を図12に示す。衛研では冬季にNO/NO_x比が0.5を超え0.6以上になる年もあり、夏季は0.2~0.3であった。芸術の森のNO/NO_x比は冬季には0.3~0.4を示し、夏季は0.1を超える程度で0.1未満の月もあり、主に冬季にNO/NO_x比が高かった。衛研のNO/NO_x比が高い一因として、隣接する国道12号線の自動車排ガス由来による影響が大きいと考えられる。

また、札幌市の大気汚染自動観測局のデータ⁵⁾でも窒素酸化物が冬季に増加する傾向がみられる

が、NOの増加によるNO/NO_x比が高くなっているものと推察される。

3-4 オゾンについて

低層でのオゾンはNO₂の光化学反応によって生成するが、図5に示したように夏季に比較して紫外線が弱い春季に2倍弱のピークがみられた。この原因は、成層圏オゾンが春季に高層まで発達した高気圧の影響でオゾンが地表面に輸送され、低層のオゾンが増加する現象⁶⁾で、札幌ではオキシダト測定⁵⁾でしばしばみられている。

O₃はSO₂等の他の成分と異なり衛研が芸術の森より濃度が常に高いわけではなく、図13に示す10月から4月にわたる実線部分では芸術の森が、5月から9月の破線部分では衛研が高い濃度であった。詳細についてはさらに検討が必要であるが、図14に示す月別O₃濃度比(衛研/芸術の森)と札幌の月平均気温との関係から気温10℃前後を境にして、気温が低いと芸術の森の濃度が高く、気温が高いと衛研の濃度が高くなることが推定できた。

4. 結語

平成15年度平均濃度はSO₂は衛研で2.4ppbv、芸術の森で1.3ppbv、NOは衛研で11.8ppbv、芸術の森で1.4ppbvであった。NO₂は衛研で16.1ppbv、芸術の森で4.2ppbv、O₃は衛研で25.9ppbv、芸術の森で26.7ppbvであった。また、NH₃は衛研で1.3ppbv、芸術の森で0.2ppbvであった。

ガス成分濃度と気温との関係において、SO₂、NO

は衛研、芸術の森とも高い負の相関があった。しかし、NO₂、O₃、NH₃はともに相関はみられなかった。

冬季にNO/NO_x比が衛研では0.5を超え0.6以上になる年もあり、2地点とも冬季にNO/NO_x比が高かった。

O₃の年平均濃度比(衛研/芸術の森)はほぼ同じであり、10月から4月にかけて芸術の森の濃度が、5月から9月にかけて衛研の濃度が高かった。

本論文の一部は、第56回北海道公衆衛生学会(2004年11月札幌)にて発表した。

5. 文献

- 1)原 宏、野口 泉、中村 晃、他：cloud depositionの評価 雲に覆われる地域の推定-、第44回大気環境学会年会要旨集、398,2003.
- 2)酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法、123-155,1993.
- 3)平野耕一郎、斎藤勝美：短期曝露用拡散型サンプリングを用いた環境大気中のNO、NO₂、SO₂、O₃およびNH₃濃度の測定方法、1-19,2002.
- 4)前田泰明、宗森 信、鈴木 伸：光化学スモッグの発生機構とその制御、大気環境学会誌、24, 398-402,1998.
- 5)札幌市環境計画部計画課：札幌市環境白書 平成15年度版、101-105,2004.
- 6)気象庁：大気・海洋環境観測報告第3号 平成13年度観測成果、61-76,2003.

Behavior of Atmospheric Acid Gases in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masatsugu Igarashi,
Takaomi Nakamura and Kozo Fujita

As a member of the Environmental Laboratory Association of Hokkaido, Tohoku and Niigata, we are measuring such kinds of atmospheric acid gas as sulfur dioxide (SO₂), nitrogen monoxide (NO), nitrogen dioxide (NO₂) and ozone (O₃) at two sampling sites in Sapporo from 2002 to 2005. We report here our results of measurement of acid gases until September 2004.

The annual average concentrations of SO₂ were 2.4 ppbv at site A (near center of the city) and 1.3 ppbv at site B (suburb of the city). Those of NO were 11.8 ppbv at site A and 1.4 ppbv at site B. Concentrations of SO₂ and NO were higher in winter, and there was the negative correlation between concentrations of those gases and temperature. The annual average concentrations of NO₂ were 16.1 ppbv at site A and 4.2 ppbv at site B. There was no correlation between NO₂ concentrations and temperature. The annual average concentrations of nitrogen oxides (NO_x) were 28.0 ppbv at site A and 5.7 ppbv at site B. The ratio of NO/NO_x was higher at both sites in winter, and its monthly ratio was exceeded 0.6 at site A in winter. The annual average concentrations of O₃ were 25.9 ppbv at site A and 26.7 ppbv at site B. Those concentrations were higher at site B than at site A from October to April, but those were lower at site B than at site A from May to September. Generally concentrations of acid gases other than O₃ were higher at site A because of the influence of exhaust due to heavy traffic and additional heating in winter.